

論文審査並びに最終試験の要旨及び担当者

<div style="border: 1px solid black; border-radius: 50%; padding: 5px; display: inline-block;">課程博士</div> 論文博士	学位申請者氏名 多羅尾 あさみ	
論文題目 1,2-ビスセレニド類および 1,2-ビススルフィド類の酸化と脱離反応に関する研究		
<p>(論文審査要旨)</p> <p>有機セレン化合物は、温和な条件下で二重結合を導入するセレノキシドの <i>syn</i> 脱離に用いられ、また硫黄化合物は溶媒としてよく使用されるジメチルスルホキシドは第 1 級または第 2 級アルコールからアルデヒドやケトン合成する Swern 酸化の反応剤などとして広く用いられる。本研究では、1,2-ビスセレニド類や 1,2-ビススルフィド類の合成、およびその酸化と脱離反応に着目した種々の検討を行い、以下の知見を得た。</p> <p>1. 1,2-ビスセレノアルケンの酸化と脱離反応のメカニズムについて明らかとした。すなわち、類似の 1,2-ビスセレニド化合物を用いた反応例が報告されているが、アルキニルセレノキシドが得られるとされている結果とは異なり、アルキニルセレニドが得られたことに関して詳細な反応機構の解明を、いくつかの異なる反応条件を用いた際の反応生成物の解析、および反応混合物の ^{77}Se NMR 実験や DFT 計算を用いて検討した。その結果、基質の 2 つのアリールセレノ基がともに酸化されたビスセレノキシドにおいて、特徴的な分子内 $\text{Se}-\text{O}\cdots\text{Se}$ 相互作用が働く配座をとることが重要であり、このことが鍵となり特異なアンチ脱離が進行し、さらにはこの脱離により副生するセレネン酸が関与して、還元反応が容易に進行することで、生成物であるアルキニルセレニドにいたる反応機構を初めて明らかとした。</p> <p>2. セレンの代わりに同族の硫黄をもち、同様の構造を有する 1,2-ビススルフェニルアルケンでは、先のセレン化合物とは異なる反応が進行することを見出し、その理由を解析した。すなわち、1,2-ビススルフェニル化合物の酸化により、ビススルホキシドがジアステレオマーの混合物として得られ、これらは加熱しても脱離反応は進行せず、異性化と不均化が起こるのみであった。このビススルホキシドのジアステレオマーの一方の X 線結晶構造解析の結果、<i>syn</i> 体の場合では結晶状態において分子内の $\text{S}-\text{O}\cdots\text{S}$ 相互作用が働いていない構造であることが明らかとなった。すなわち、同族元素である硫黄とセレン化合物の反応性に大きな差がある理由は、この分子内の相互作用の有無が大きな要因との説を提唱するに至った。</p> <p>3. 1,2-ビスセレノアルカンの酸化により、脱離反応が位置および立体選択的に進行し、(<i>E</i>)-アルケニルセレノキシドを生成し、その脱離反応の機構が <i>syn</i> 型で進行することを計算化学的手法により提唱した。すなわち、1,2-ビスセレノアルカンの 1,2 位の両方のセレノ基が酸化され、<i>syn</i> 型の遷移状態を取り脱離反応が進行して、優先的に(<i>E</i>)-アルケニルセレノキシドを生成することを明らかとした。</p> <p>本研究で得られた知見は、今後の有機硫黄化学および有機セレン化学の分野の研究に貢献できると、および今回合成した化合物は環状化合物や複素環の構築へ利用することが期待できると考えられることから、今後、医薬品や天然化合物の合成などへの応用が可能である。</p> <p>また、最終試験を実施し、研究の背景となる分野における知識と深い理解をもっていることを確認した。以上、論文審査および最終試験の結果、申請者は本学博士の学位を授与するに相応しいと判断した。</p> <p>平成 28 年 3 月 3 日</p>		
主査 来海徹太郎 (印)	副査 川崎 郁男 (印) 副査 稲本 淨文 (印)	副査 萩中 三穂 (印) 副査 印